PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number: 11-061001(43)Date of publication of application: 05.03.1999

(51)Int.Cl. C09D 5/08

B05D 7/14 C09D 5/00 C09D 5/24 C09D 7/12 C09D201/00

(21)Application number: 09-228908 (71)Applicant: NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing: 11.08.1997 (72)Inventor: OGAMI TOSHIHIKO

INADA MASAHIKO

ASAI TERUO

(54) COATING COMPOSITION FOR PRECOATING AND PRECOAT STEEL PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition for precoating which does not contain a chrome-based anticorrosive pigment and has a good weldability, press workability and corrosion resistance, and a precoat steel plate coated with this coating composition.

SOLUTION: A coating composition for precoating principally comprises (A) from 35 to 94 vol.% vehicle resin comprising a thermosetting resin and a crosslinking agent, (B) from 5 to 40 vol.% of at least one anticorrosive pigment selected from the group consisting of (B-1) a carbonate of Ca or Mg, (B-2) a sulfonate of Al or Ba, (B-3) a silicate of Al, Zn, W, Ca or Ba, (B-4) an acetate of Al, Zn, Ni, W, Mg or Cs, (B-5) a phosphate of Al, Mg or Ca, (B-6) a molybdate of Al or Zn, (B-7) a phosphomolybdate of Al, Zn or Pb, (B-8) a vanadate of Al, Zn, Pb or P, (B-9) an oxide of Al, Zn, Ni, W, V, Si, Mg, Ca, Zr or Ti and (B-10) zinc phosphite and (C) from 1 to 40 vol.% conductive material comprising a globular stainless steel powder and a ferroalloy powder containing at least one metal selected from the group consisting of Mn, Si, W, Mo, V, Ti, Ni, B and Nb, based on the solid component of the coating.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出臘公開番号

特開平11-61001

(43)公開日 平成11年(1999)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号		FΙ						
C 0 9 D	5/08			C 0	9 D	5/08				
B 0 5 D	7/14			B 0	5 D	7/14			J	
C 0 9 D	5/00			C 0	9 D	5/00			D	
	5/24					5/24				
	7/12					7/12			Z	
			審查請求	未請求	水蘭	項の数4	FD	(全 14	頁)	最終頁に続
(21)出願番+		特顯平9 -228908		(71)	出願人	000230	054			
						日本ペ	イント	株式会社	_	
(22)出顧日		平成9年(1997)8月11日		Ì		大阪府	大阪市	北区大资	北2	丁目1番2号
				(72)	発明者	大上	俊彦			
						東京都	品川区	南品川4	1.8	1番15号 日:
						ペイン	卜株式	会社東方	事業	
				(72)	発明者	稲田	昌彦			
						東京都	品川区	南品川 4	丁目	1番15号 日:
						ペイン	卜株式	会社東京	(事業)	所内
				(72)	発明者	浅井	照夫			
						東京都	品川区	南晶川 4	丁目	1番15号 日:
						ペイン	卜株式	会社東京	(事業)	所内
				(74)	化硼人	弁理士	喜 万	建臣		

(54) 【発明の名称】 プレコート用塗料組成物及びプレコート鋼板

(57)【要約】

【課題】 クロム系防錆顔料を含有せずに優れた溶接性、プレス加工性及び耐食性を有するプレコート用塗料組成物、及びかかる塗料組成物を塗装してなるプレコート鋼板を提供する

【解決手段】 プレコート用塗料組成物は、塗料固形分を基準として、(A) 熱硬化性樹脂及び架橋剤からなるビヒクル樹脂35~94容量%と、(B) 下記の少なくとも 1 種の防錆顔料 5~40容量%と、(B-1) Ca又はMgの炭酸塩、(B-2) A1又はBaの硫酸塩、(B-3) A1、7n、W、Ca又はBaの珪酸塩、(B-4) A1、7n、Ni、W、Mg又はCsの酢酸塩、(B-5) A1、Mg又はCaのリン酸塩、(B-6) A1又はZnのモリブデン酸塩、(B-7) A1、Zn又はPbのリンモリブデン酸塩、(B-8) A1、Zn、Pb又はPのバナジン酸塩、(B-9) A1、Zn、Ni、W、V、Si、Mg、Ca、Zr又はTiの酸化物、及び(B-10) 重リン酸重鉛、(C) 球状ステンレス粉末及び鉄合金粉末からなる導電材 1~40容量%とを主成分とする

【特許請求の範囲】

1

- (B-1) (a又はMgの炭酸塩、
- (B-2) A1又はBaの硫酸塩、
- (B-3) A1、Zn、W、Ca又はBaの珪酸塩、
- (B-4) A1、Zn、Ni、W、Mg又はCsの酢酸塩、
- (B-5) A1、Mg又はCaのリン酸塩、
- (B-6) A1又はZnのモリブデン酸塩、
- (B-7) Al、Zn又はPhのリンモリブデン酸塩、
- (B-8) A1、Zn、Pb又はPのバナジン酸塩、
- (B-9) Al、Zn、Ni、W、V、Si、Mg、Ca、Zr又はTiの酸化物、及び

(B-10) 亜リン酸亜鉛、

(C) 球状ステンレス粉末(C-1)、及びMn、Si、W、Mo、V、Ti、Ni、B及びNbからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を含有する鉄合金粉末(C-2)からなる導電材1~40容量%とを主成分とすることを特徴とするプレー20コート用途料組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のプレコート用塗料組成物において、前記防錆顔料が、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酢酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、モリブデン酸アルミニウム、リンモリブデン酸アルミニウム、バナジン酸リン及び亜リン酸亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とするプレコート用塗料組成物

【請求項3】 請求項1又は2に記載のプレコート用塗 30料組成物において、前記鉄合金粉末(C-2)が、Si含有量80重量%以下のSi/Fe合金粉末及び/又はMn含有量85重量%以下のMn/Fe合金粉末であることを特徴とするプレコート用塗料組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のプレコート用塗料組成物により塗装されたことを特徴とするプレコート鋼板

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、プレコート用塗料 40 組成物及びプレコート鋼板に関し、特に自動車車体用の 鋼板等に塗装して優れた溶接性、プレス加工性及び耐食 性が得られるプレコート用塗料組成物、及びかかる塗料 組成物により塗装されたプレコート鋼板に関する。

【 0 0 0 2 】自動車の車体を構成する各種の部材は、鋼板を目的形状にプレス加工した後、スポット溶接により組立てられ、脱脂及びリン酸塩処理を施したのち電着塗裁する工程により製造されるが、製造工程の合理化を図るため加工前の段階で予め鋼板にプレコート塗装を行う 防急とが試みられている。このプレコート塗装により形成 50 る

される途膜には、十分な耐食性のほかに、プレス加工時 に塗膜が鋼板から剥離したりクラックが発生することが ない良好な加工性を有すること、組立てに際して容易に 溶接し得る溶接性を有すること、組立て後に必要な仕上 げ塗装ができること等の性能が要求される。

【0003】ところが一般に汎用されているプライマー 塗料を用いて鋼板にプレコート塗装した塗膜では、導電 性がないため連続溶接時に電極棒の先端が汚染されて円 滑に溶接することができない。このため導電性のある金 10 属成分を含む各種のプレコート用塗料組成物が提案され ている。

【0004】例えば特開昭60-203677号には、塗料固形分として(A) 芳香族環を含まないか含んでもその量が最大限50重量%までの少なくとも1種の塗料用樹脂10~35重量%と、(B) 有機潤滑剤4~30重量%と、(C) リン化鉄主成分の導電性顔料15~85重量%と、(D) リン化鉄分解抑制剤1~71重量%と、(F) その他の無機顔料0~70重量%とを含み、(C)~(F) の総量を塗料固形分中35~86重量%としたことを特徴とする溶接性、加工性及び耐食性に優れた金属材プレコート用塗料組成物が開示されている

【0005】また特開昭59-166569号には、(A) エボキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ボリエステル樹脂、アクリルーボリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂中のいずれかからなるベース樹脂50~95重量%と、(B) 尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、イソシアネート、ボリイソシアネートのいずれか単独又は2種以上からなる架橋剤5~50重量%と、(C) Zn粉末、ln 一Mg 合金粉末の単独又は2種以上からなる平均粒径10ln 加以下の金属粉末0.2~15重量%(ベース樹脂と架橋剤の総量に対して)と、(D) クロム酸塩、リン酸塩、ボリリン酸塩、モリブデン酸塩の単独又は2種以上からなる防錆顔料0.1~0.4 重量%(ベース樹脂と架橋剤の総量に対して)との4成分からなるメッキ鋼板用高耐食性下塗塗料が提案されている

【0006】さらに特開昭64-60668号には、塗料不揮発分として金属粉又は合金粉の1種以上30~70重量%と、カーボンファイバー0.1~10重量%とを含む溶接性及び加工性に優れた被覆鋼板用塗料組成物が開示されているこの塗料組成物においては、金属粉又は合金粉としてMg、A1、Si、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Pd、Sn、Shの1種以上の単体又は合金が使用されている

[0007]

【発明が解決しようとする課題】このように従来技術によるプレコート鋼板用塗料は、基本的に導電性金属粉末や防錆顔料をビヒクル樹脂に配合したものであり、その成分選択及び組成比によって溶接性、加工性、耐食性等の向上を図っているが、未だ実用上十分ではない。また防錆顔料としてクロム系防錆顔料の効果は認められている。

【0008】しかしながら、最近の環境保護の観点から、プレコート用塗料組成物にクロム系防錆顔料を配合するのは好ましくないと考えられるようになった。従って本発明の目的は、クロム系防錆顔料を含有せずに優れた溶接性、プレス加工性及び耐食性を有するプレコート用塗料組成物、及びかかる塗料組成物を塗装してなるプレコート鋼板を提供することである

[00009]

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、熱硬化性樹脂及び架橋剤からなるビヒクル樹脂と、球状ステンレス粉末及び鉄合金粉末からなる導電材を主成分とするプレコート用塗料組成物において、防錆顔料としてノンクロム系のものを使用することにより、環境に優しく、優れた溶接性、プレス加工性及び耐食性を付与することができることを発見し、本発明に想到した。

【()()1()】すなわち本発明のプレコート用塗料組成物 は、塗料固形分を基準として、(A) 熱硬化性樹脂(A-1) 及び架橋剤(A-2) からなるビヒクル樹脂35~94容量% と、(B) 以下の化合物からなる群から選ばれた少なくと も 1 種の防錆顔料 5~40容量%と、(B-1) Ca又はMgの炭 酸塩、(B-2) A1又はBaの硫酸塩、(B-3) A1、Zn、W、Ca 又はBaの珪酸塩、(B-4) AI、Zn、Ni、W、Mg又はCsの酢 酸塩、(B-5) A1、Mg又はCaのリン酸塩、(B-6) A1又はZn のモリブデン酸塩、(B-7) Al、Zn又はPbのリンモリブデ ン酸塩、(B-8) Al、Zn、Pb又はPのバナジン酸塩、(B-9) Al、Zn、Ni、W、V、Si、Mg、Ca、Zr又はTiの酸化 物、及び(B-10)亜リン酸亜鉛、(C) 球状ステンレス粉末 (C-1)、及びMn、Si、W、Mo、V、Ti、Ni、B及びNbか らなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を含有する。30 鉄合金粉末(C-2) からなる導電材 1~40容量%とを主成 分とすることを特徴とするプレコート用塗料組成物。

[0011]

【発明の実施の形態】

1 プレコート用塗料組成物の組成

本発明のプレコート用塗料組成物は、ビヒクル樹脂と、 ノンクロム系防錆顔料と、導電材とを主成分とする。

【0012】(A) ビヒクル樹脂

ビヒクル樹脂(A) は塗膜形成用の熱硬化性樹脂(A-1) 及び架橋剤(A-2) からなる

【 O O 1 3】(A-1) 熱硬化性樹脂

熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、エポキシーウレタン樹脂、変性エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリルーフェノールーエポキシ樹脂、ボリエステル樹脂、変性ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、イソシアネート硬化型アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、酸無水物変性ポリプロピレン樹脂等が挙げられ、1種又は2種以上を組み合わせて使用する。エポキシ樹脂の場合には各種のアミン、ポリ

アミド、酸及び酸無水物等の硬化剤を添加してもよい。 【0014】(A-2) 架橋剤

架橋剤としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂やブロックイソシアネート化合物等を用いるのが好ましい。熱硬化性樹脂/架橋剤の重量比は $50:50\sim95:5$ の範囲に設定するのが好ましい。

【0015】上記熱硬化性樹脂及び架橋剤からなるビヒクル樹脂の塗料に占める配合量は、塗料固形分を基準にして35~94容量%とする。ビヒクル樹脂の配合量が35容10量%未満であるとプレコート鋼板の加工性が低くく、また94容量%を超えるとプレコート鋼板の溶接性は低下する。好ましいビヒクル樹脂の配合量は40~85容量%である

【0016】(B) 防錆顔料

本発明のプレコート用塗料組成物に配合する防錆顔料は ノンクロム系である必要があり、具体的には下記の化合物(B-1) \sim (B-10)の少なくとも 1 種を添加する

(B-1) Ca又はMgの炭酸塩、(B-2) A1又はBaの硫酸塩、(B-3) A1、Zn、W、Ca又はBaの旺酸塩、(B-4) A1、Zn、N
i、W、Mg又はCsの酢酸塩、(B-5) A1、Mg又はCaのリン酸塩、(B-6) A1又はZnのモリブデン酸塩、(B-7) A1、Zn 又はPbのリンモリブデン酸塩、(B-8) A1、Zn、Pb又はPのバナジン酸塩、(B-9) A1、Zn、Ni、W、V、Si、Mg、Ca、Zr又はTiの酸化物、及び(B-10) 亜リン酸亜鉛

【0017】なかでも、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酢酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、モリブデン酸アルミニウム、パナジン酸リン及び亜リン酸亜鉛が好ましい。

【0018】防錆顔料の配合量は、塗料固形分に対して5~40容量%とする。防錆顔料の配合量が5容量%未満であるとプレコート塗膜の耐食性が不十分であり、また40容量%を超えると溶接性が低下し、かつ防錆顔料が沈澱して塗料の貯蔵安定性が低下する。好ましい防錆顔料の配合量は5~30容量%であり、さらに好ましくは5~20容量%である。

【0019】(C) 導電材

導電材としては、球状ステンレス粉末(C-1) 及び鉄合金 粉末(C-2) を併用する。

40 【0020】(C-1) 球状ステンレス粉末

球状ステンレス粉末としては、ステンレススティールの溶湯をアトマイズ化した平均粒径が $4\sim10\,\mu$ mの実質的に球状の粒子が好ましい。このような球状ステンレス粉末としては、例えば $PF-5\sim20$ (株式会社パシフィックソーワ製)等の市販品を使用することができる

【0021】(C-2) 鉄合金粉末

鉄合金粉末はMn、Si、W、Mo、V、Ti、Ni、B及びNbからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属と鉄との合金粉末である。合金化する金属の含有量は20~90重量%50。程度であるのが好ましい。このような鉄合金粉末は、具

4

体的にはフェロマンガン、フェロシリコン、フェロタン グステン、フェロモリブデン、フェロバナジウム、フェ ロチタン、フェロニッケル、フェロボロン、フェロニオ ブ等を使用することができる。実用上の観点から、特に JIS G 2302(1986)のフェロシリコン 2 号、3 号及び 6 号 に相当するSi/Fe合金(Si含有量:80重量%以下)、月 SG 2301(1986)のフェロマンガンに相当するMn/Fe合金 (Mn含有量:85重量%以下) 等が好ましい。

【0022】上記球状ステンレス粉末及び鉄合金粉末を 単独で用いると、溶接性を十分に改善することができな「10」レンのような芳香族炭化水素類、❷n-ヘキサンやヘブ いので、球状ステンレス粉末及び鉄合金粉末を併用す る 球状ステンレス粉末/鉄合金粉末の重量比は9:1 ~1:9とするのが好ましい より好ましい球状ステン レス粉末/鉄合金粉末の重量比は7:3~3:7であ

【0023】球状ステンレス粉末及び鉄合金粉末からな る導電材の配合量は、塗料固形分に対して1~40容量% とする。導電材の配合量が1容量%未満であると溶接性 向上効果が不十分であり、特に塗膜が厚くなった場合に 溶接性が大きく低下する。また導電材の配合量が40容量 20 %を超えると、塗膜の加工性が低下する。好ましい導電 材の配合量は3~20容量%である。

【()()24】(D) その他の成分

本発明のプレコート用塗料組成物に必要に応じて、(C) の導電材以外の導電性顔料、有機潤滑剤、着色顔料等を 添加しても良い。

【0025】(1) 導電性顔料

導電性顔料としては、例えば金属ニッケル粉、導電性カ ーボンブラック、亜鉛粉末、アルミニウム粉末等を用い ることができる。 導電性顔料の添加量 [(A) +(B) +(C) = 100 容量%とした外掛け] は40容量%以下、好ましく は20容量%以下とする。導電性顔料が40容量%を超える と、塗膜の加工性が低下するので好ましくない。

【0026】(2) 有機潤滑剤

有機潤滑剤としては、ポリオレフィン系化合物又はカル ボン酸エステルが挙げられる ポリオレフィン系化合物 としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等が好まし いまたカルボン酸エステルとしては、ステアリン酸、 マレイン酸等が好ましい。有機潤滑剤の配合量 [(A)+ (B) +(C) = 100 容量%とした外掛け] は30容量%以下 であり、好ましくは10容量%以下である。30容量%を超 えると、滑りすぎによる加工性の低下及び中塗り又は上 塗り塗料との密着性が低下する

【0027】(3) 着色顔料

着色顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシア ニングリーン、ウルトラマリンブルー、キナクリドン 類、インダンスロン、イソインドリノン、ペリレン、ア ンスラピリミジン、ベンズイミダゾロン等の有機着色顔 料が好ましい。着色顔料の添加量 [(A)→(B)+(C) == 10 1~5容量%である。着色顔料の添加量が10容量%を超 えると、途膜の加工性が低下するので好ましくない。

【0028】 2 プレコート用塗料組成物の製造方法 本発明のプレコート用塗料組成物は、公知のペイントシ ェーカー、ディゾルバー、ボールミル、サンドグランド ミル、ニーダー等の混合装置により上記各成分を混合す ることにより調製する。この際適当な有機溶媒及び必要 に応じて水を配合してブレコート用塗料組成物を適正な 粘度に調整する 有機溶媒としては、**②**トルエン、キシ タン等の脂肪族炭化水素類、③主として脂肪族炭化水素 からなり若干の芳香族炭化水素を含有する種々の沸点範 囲を有する石油留分類、**②**酢酸ブチル、エチレングリコ ールジアセテート、2-エトキシエチルアセテートのよ うなエステル類、**⑤**アセトン、メチルイソブチルケトン 等のケトン類、**⑥**ブチルアルコールのようなアルコール 類の1種又は2種以上を用いる。

【0029】。3」プレコート用塗料組成物の塗装方法 (1) 被塗物

- 本発明のプレコート用塗料組成物を塗装する被塗物とし ては、例えば自動車の車体用に用いるニッケルー亜鉛合 金めっき鋼板、鉄ー亜鉛めっき鋼板、亜鉛めっき鋼板等 が挙げられる。被塗物の鋼板には予め公知の方法で脱脂 及び化成処理を施しておくのが好ましい。

【0030】(2) ブレコート塗装

プレコート塗装とは、被塗物を車体部材等の所定の形状 にプレス加工する前に行う塗装である。プレコート塗装 は、適当な粘度に調整したプレコート用塗料組成物をエ アスプレー塗装法、エアレス塗装法、静電塗装法、グラ 30 ビアコーティング法、ロールコーティング法、カーテン コーティング法、バーコーティング法、オフセットグラ ビアコーティング法等の通常の塗装方法により行う。特 に膜厚の精度及び塗布面の平滑性等が要求される場合に は、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、 カーテンコーティング法、バーコーティング法、オフセ ットグラビアコーティング法等の方法が好ましい。

【0031】プレコート塗装により形成する塗膜の乾燥 膜厚は $1 \sim 10 \, \mu \, \text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 8 \, \mu \, \text{m}$ である。この 乾燥膜厚が1um未満であると十分な耐食性が付与され - ず、また10μmを超えると塗膜面の平滑性が低下するだ けでなく、溶接性及び加工性も低下する。塗装後の塗膜 は乾燥後、140 ~230 ℃ (最高到達板温度) で20~60秒 間焼き付けるのが好ましい

【0032】本発明のブレコート用塗料組成物を塗装し た鋼板は、防錆顔料、球状ステンレス粉末及び鉄合金粉 末を含む緻密で密着性に優れた塗膜により均一に被覆さ れているので、耐食性に優れているのみならず、プレス 加工に際して塗膜が剥離したり傷ついたりすることがな く、良好な加工性を有する。その上プレコート塗膜は優 ① 容量%とした外掛け]は10容量%以下、好ましくは0.50 れた溶接性を有するので、スポット溶接時の限界連続溶

接打点数が2000点を超える。さらに本発明のプレコート 鋼板に中塗り及び上塗りを施したときに良好な密着性を 発揮する。

[0033]

【実施例】本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。なお各実施例及び比較例における成分の配合量は、特に断らないかぎり塗料固形分に対する容量%で表す。

【0034】実施例1~21、比較例1~14

1. 塗料成分

(A) ビヒクル樹脂

(A-1) 熱硬化性樹脂

エポキシ樹脂:「エピコート1009」(油化シェルエポキシ (株)製)。

ポリエステル樹脂:「エスペル1610L」(日立化成工業 (株)製)。

【0035】(A-2) 架橋剤

フェノール樹脂:「ショウノールBKS-316 」(昭和高分子(株)製)。

ブロックボリイソシアネート化合物:「コロネート251 3」(日本ポリウレタン工業(株)製)。

【 () () () (B) 防錆顔料

炭酸カルシウム:「ホモカル D」(自石工業(株) 製)。

硫酸バリウム:「沈降性硫酸バリウム#100 」(堺化学工業(株)製)。

珪酸カルシウム:「シールデックス AC-5 」(グレース 社製)。

酸化チタン:「タイペーク CR95 」 (石原産業 (株) 製)

アルミナ:「MCクレー」(山陽クレー(株)製)

酢酸マグネシウム: 試薬級(和光純薬工業(株)製). リン酸アルミニウム: 「Kホワイト #105」(帝国化 工(株)製)

モリブデン酸アルミニウム:「モリホワイト」(森下産業(株)製)

リンモリブデン酸アルミニウム:「LFボウセイ PM-308」(キクチカラー(株)製)。

バナジン酸リン:「VP顔料 F-121」(日本ペイント (株)製)。

亜リン酸亜鉛:「YM60」(太平化学産業(株)製)、 【0037】(C) 導電材

(C-1) 球状ステンレス粉末

PF20: (株) パシフィックソーワ製、平均粒径10μm.

PF15: (株) パシフィックソーワ製、平均粒径8 µ m.

PF5: (株) パシフィックソーワ製、平均粒径4μm

【0038】(C-2) 鉄合金粉末

フェロマンガン:JIS G 2301号、高炭素1号相当。 フェロシリコン:JIS G 2302号、2号相当。

フェロタングステン:JIS G 2306号、1号相当。

8

フェロモリブデン: JIS G 2307号、高炭素。 フェロバナジウム: JIS G 2308号、1号相当。 フェロチタン: JIS G 2309号、低炭素 1号相当。 フェロニッケル: JIS G 2316号、低炭素 1号相当。 フェロボロン: JIS G 2318号、低炭素 1号相当。 フェロニオブ: JIS G 2319号、1号相当

(1) 導電性材料

ニッケルPD:NICKEL HCA-1(Novamet (株)製)

10 導電カーボン: デンカブラック (電気化学工業 (株) 製)

カーボンブラック:三菱カーボン (三菱化学 (株) 製)

【0040】(2) 有機潤滑剤

【0039】(D) その他の配合材

ポリオフィン系化合物:「セリダスト3620」(ヘキストジャパン(株)製)

カルボン酸エステル: ノブコカント (サンノブコ (株) 製)

【0041】(3) 有機着色顔料

20 パーマネントレッド (アゾ) : Novoperm Red (ヘキスト 社製)。

フタロシアニンブルー:Hostaperm Blue (ヘキスト社製).

ソルベントオレンジG:Novoperm Orange (ヘキスト社 (株)製)

ソルベントファーストレッドB:Hostaperm Red EG(へ キスト社(株)製)

【0042】2.プレコート用塗料組成物の調製 上記成分を表1に示す割合で秤量し、トルエンとともに 30 ディソルバーにより塗装適性粘度になるように混合・撹 拌して、プレコート用塗料組成物を調製した。

【0043】3. プレコート塗装

厚さ0.7 mmのニッケルー亜鉛めっき鋼板(めっき中のNi 含有量:11~15重量%、めっき量:20g/m²)に、「サーフコート147/148」(日本ペイント(株)製)を20mg/m² の途布量(全2r量として、固形分基準)でロールコートし、表面処理した。得られた表面処理鋼板に、各プレコート用塗料組成物をロールコートにより1回塗りし、ガス炉に入れて160°C(最高到達板温度)で焼き付けた40後、水冷した。得られたプレコート鋼板(以下「試験板」という)の塗膜の膜厚は約5μmであった。

【0044】4.評価

このようにして形成した各試験板について、下記の試験 方法により溶接性、加工性、耐食性及び塗膜密着性を評価した。結果を表2に示す。

【0045】(1) 溶接性

シングルスポット溶接機にオバラ (株) 製の電極 (T-1 6) を用い、電極間加圧加重を200 kgに調整して、各試 験板の塗膜面どうしを加圧後10000 A の電流を0.2 秒間 50 印加して、連続的にスポット溶接を行い、ナゲット径4

mm以上の安定な圧痕を確保できる限界連続溶接打点を求 めた。この連続スポット溶接性の評価は下記の基準によ り行った。

- 5: 限界連続打点数2000以上で溶接可能。
- 4:1000以上2000未満で溶接可能
- 3:500 以上1000未満で溶接可能。
- 2:100 以上500 未満で溶接可能
- 1:100 未満で溶接可能

【0046】(2) 加工性

円筒深絞り加工試験機を用い、各試験板を塗膜面を外側 10 1:ブリスターの発生50%超 にして直径50mmの円筒状に絞り加工した(絞り比2.0

-) 加工部(曲げ加工されたショルダー部及び伸び加 工された円筒部)を拡大して(10倍)、傷その他の表面 状態を肉眼で観察した。加工性の評価は下記の基準によ り行った
- 5:傷等の異常がない。
- 4:傷が5%未満の面積率で発生したが、素地まで到達 せず。
- 3:傷が5~10%未満の面積率で発生したが、素地まで 到達せず。
- 2:傷が10%以上の面積率で発生し、素地まで到達し
- 1:試験板に割れが発生した。
- 【0047】(3) 耐食性

□複合腐食性試験

未加工の試験板に35℃の5%食塩水を4時間噴霧して60 ℃で2時間乾燥し、次いで50℃に加温した相対湿度98% 以上の湿潤雰囲気に2時間曝す処理を200 サイクル繰り 返し、錆の発生状況を観察した。耐複合腐食性の評価基 準は以下の通りである。

- 5:錆の発生が認められず、異常なし
- 4:白錆発生5%以下(但し赤錆の発生なし)。
- 3:白錆発生20%以下(但し赤錆の発生なし)
- 2:白錆発生50%以下(但し赤錆の発生なし)
- 1:赤錆が発生した

【0048】❷耐温水性試験

各試験板の上に中塗り塗料[「オルガグレー」(日本ペ イント(株)製]を乾燥膜厚が30~40μmになるように 塗装し、140 ℃で30分間焼き付け、次いで上塗り塗料。

[「スーパーラックメタリック」(日本ペイント(株)*40

*製)] を乾燥膜厚が20~30 µ mになるように塗装し、14 0 ℃で30分間焼き付けた。その後50℃の温水中に240 時間浸漬し、取り出して塗膜面に発生したブリスターを 観察した。耐温水性の評価は下記の基準で行った(ただ し、%はブリスターの面積率を表す)。

5:ブリスターの発生なし

4:ブリスターの発生5%以下

3:ブリスターの発生20%以下

2:ブリスターの発生50%以下

【0049】30塩水腐食性試験

35℃に保持されたキャビネット内に配置された塩水噴蕗 試験機に各試験板をセツトし、5%濃度の食塩水を噴霧 する塩水処理を3000時間行った後で、錆の発生率を測定 した。耐塩水腐食性の評価は下記の基準で行った(ただ し、%はブリスターの面積率を表す)。

5:ブリスターの発生なし

4:ブリスターの発生5%以下

3:ブリスターの発生20%以下

20 2:ブリスターの発生50%以下

1:ブリスターの発生50%超

【0050】(4) 塗膜密着性

各試験板の上に中塗り塗料[「オルガグレー」(日本ペ イント(株)製)」を乾燥膜厚が30~40μmになるよう に塗装し、140 ℃で30分間焼き付け、次いで上塗り塗料 [「スーパーラックメタリック」(日本ペイント(株) 製) 〕を乾燥膜厚が20~30 u mになるように塗装し、14 0 ℃で30分間焼き付けた。得られた複層塗膜に対して、 碁盤日エリクセン押出し試験を行った。試験は、塗膜に 30 2 mm角の碁盤目を25個形成し、試験板の裏からエリク ソン試験機のピンを6mm押出した後、セロファン粘着 テープを塗膜面に貼付し、剥離することにより行った **塗膜密着性は剥離の状況により下記の基準で判定した**

5:剥離が全くなかった

4:剥離が3個未満

3:剥離が6個未満

2:剥離が9個未満

1:剥離が9個以上

[0051]

表 1

	実施例								
成分(容量%)	1	2	3	4	5	6			
(A) ビヒクル樹脂									
(A-1) 熱硬化性樹脂									
エポキシ樹脂	48.0	89.3	47.5	32.0	_	31.5			
ポリエステル樹脂	_	_		_	20.0				
(A-2) 架橋剤									
フェノール樹脂	_	_	_	_					
BPI 1.	12.0	4.7	2.5	8.0	20.0	3.5			

注:(1) ブロックボリイソシアネート化合物

PR PCB SO SFR

⁽²⁾⁽A)+(B)+(C)=100 容量%とした外掛け

⁽³⁾ パーマネントレッド (アゾ)

⁽⁴⁾ フタロシアニンブルー

⁽⁵⁾ ソルベントオレンジ G

13			4114	: Dal		14	
成分 (容量%)	7	8	実旅 a	ויצו <u>ם</u> 10	1.1	12	
(A) ビヒクル樹脂						12	
(A-1) 熱硬化性樹脂							
エポキシ樹脂	_	_	47.2	32.0	36.0	4().()	
ポリエステル樹脂	39.9	39.9		_	-	_	
(A-2) 架橋剤	***************************************	00.0					
フェノール樹脂	17.1	17.1				_	
BPI	_	_	11.8	8.0	9.0	10.0	
(A-1) / (A-2)	70/30	70/30	80/20	80/20	80 20	80/20	
(B) 防錆顔料							
炭酸カルシウム	_		15.0	_	_		
硫酸バリウム	_	11.5	_	_	_	_	
珪酸カルシウム	11.5	11.5	_	_			
酸化チタン	11.5	_	_		_	_	
アルミナ		_	_	_	_		
酢酸マグネシウム	_		_	_	_	-	
リン酸アルミニウム		_	_		5.0		
モリブデン酸Al	_	-		_	_	5.0	
リンモリブデン酸Al		_	_	-	-	_	
バナジン酸リン	_	_	_	_	_		
亜リン酸亜鉛	and the same of th		_	15.0		_	
(C) 導電材							
(C-1) ステンレス粉末							
PF20	10.0	10.0	12.5	12.5	5.0	5.0	
PF15		_	_	_	-	_	
PF5	_	_		_	_	-	
(C-2) 鉄合金粉末							
フェロタングステン			_	12.5	_		
フェロモリブデン	_	_	_	_	5.0		
フェロバナジウム	_	_	_	_	_	5.0	
フェロチタン		_	_		_		
フェロニッケル		_			_	_	
フェロボロン		_	12.5		_		
フェロニオブ	_	_		_		_	
フェロシリコン	10.0	_			_	_	
フェロマンガン	- /-	10.0	-	- -		_	
((-1) / ((-2)	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	
(1) 他の成分 (1) 他の成分 (1)							
● 単連性顔料			1. ()	20.0		20.0	
ニッケル[P]) 道徳か、ボン	_		1.0	20.0	40.0	20.0	
導電カーボン カーボンブラック	_		****		40.0	10.0	
□ 万一ホンプラック □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □	_	_		_	4().()	5.0	
ポリオレフィン カルボン酸エステル			_	_	_		
3行色顔料	_		_			_	
PR ¹			_		_	_	
PCB	_		_	_		_	
S()	_	_	_	_	_		
JU	-	-	-	-	-		

SFR "

注:(1) ~(6) 同上。

[0053]

表1(続き)

131	描	lhil
1.	. / IMS	1711

			実旅	蚵蚵		
成分(容量%)	13	14_	15	16	17	18
(A)ビヒクル樹脂						
(A-1) 熱硬化性樹脂						
エポキシ樹脂	47.2	47.2	36.0	47.2	4().()	36.0
ポリエステル樹脂	-	_	_	-		_
(A-2) 架橋剤						
フェノール樹脂	_	_		_	_	
BPI '	11.8	11.8	9.0	11.8	10.0	9.0
(A-1) / (A-2)	80/20	80/20	80/20	80/20	80-20	80/20
(B) 防錆顔料						
炭酸カルシウム			_	_	_	10.0
硫酸バリウム	20.0		_	_	_	_
珪酸カルシウム	_	8.0	_	_	*******	10.0
酸化チタン	_	_	5.0	_	_	
アルミナ		_	_	10.0	_	_
酢酸マグネシウム	_	_		_	25.0	_
リン酸アルミニウム	_	_	****		_	10.0
モリブデン酸Al		_	_	none.	-	
リンモリブデン酸Al	_	_	_	_	_	_
バナジン酸リン	_	2.0	_	10.0	_	10.0
亜リン酸亜鉛	-	_	_	_		_
(C) 導電材						
(ᢗ-1) ステンレス粉末						
PF20	15.0	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0
PF15	_		-		_	
PF5	_		_	_	_	_
(C-2) 鉄合金粉末						
フェロタングステン	_	-	_	1.0	_	_
フェロモリブデン		_	_	2.0	3.0	-
フェロバナジウム	_	_		1.0		5.0
フェロチタン	5.0			2.0	4.0	_
フェロニッケル		2.0	_	1.0	_	_
フェロボロン	_	_	5.0	2.0	4.0	_
フェロニオブ	_	_		1.0	_	-
フェロシリコン	_	_	_	2.0	4.0	
フェロマンガン	_		_	3.0	_	
(C-1) / (C-2)	75/25	33/67	5/5	25/75	25/75	5/5
(D) 他の成分						
●導電性顔料						
ニッケルPD			10.0		_	
導電カーボン	—		10.0	_	_	_
カーボンブラック		_	_	_		
②有機潤滑剤						
ポリオレフィン	1.0		10.0		_	
カルボン酸エステル	_	30.0	10.0		_	
			/			

	17		(10)				特別平11-61001
	3 着色顔料						18
	PR				1 ()		
	PCB 3	_			1.0	10.0	
	SO	_	_		_	-	5.0
	SFR "	-	_	_	_	_	5.0 =
	注:(1) ~(6) 同上			_		_	-
[0054]	$(f: + (1)) \sim (0) \text{ [H] } 1.$						
[0 0 5 4]			表1(紛	生し			
			実施例	(2)		比較例	
	成分 (容量%)	19	天地的 	21_	1	2	9
	<u> </u>	19					3
	(A-1) 熱硬化性樹脂						
		20.0	20. ()	20. ()	77 C	24.0	F1 ()
	エポキシ樹脂	36.0	28.0	28.0	77.6	24.0	51.2
	ポリエステル樹脂 (A-2) 架橋剤	_		_	_	_	
	フェノール樹脂 RPI [']	4.0	7 ()	7 ()	10.4	<i>c</i> 0	10.0
	(A-1) / (A-2)	4.0	7.0	7.0	19.4	6.0	12.8
	(B) 防錆顔料	90/10	80/20	80/20	80/20	80. 20	80/20
	、DD PD頭側が 炭酸カルシウム						
	一		 ()	_			
			5.0	 ()		_	_
	11酸カルシウム 			5.0			_
	酸化チタン アルミナ	_		-			
		_		_	_		vaer-
	酢酸マグネシウム リン <u>飲</u> フルミニウス	_	_	_	_		_
	リン酸アルミニウム	_			_	_	
	モリブデン酸Al	_	_	_		10.0	26.0
	リンモリブデン酸AI バナジン酸リン			<u></u>	1 ()	10.0	
		18.9		_	1.0	_	
	亜リン酸亜鉛 (C) 導電材	_			_		_
	(C-1)ステンレス粉末 PF20	Ε.Ο	0.5	0.5	1.0		
		5.0	0.5	0.5 —	1.0	20.0	www.
	PF15 PF5		_	_	_	30.0	10.0
			_	_		_	10.0
	(C-2) 鉄合金粉末 フェロタングステン		_	_			_
	フェロタングステンフェロモリブデン		_	_		_	_
			_				
	フェロバナジウム	_	-		_	_	_
	フェロチタン	 ()	_	_	-	_	
	フェロニッケル	5.0	_	_			_
	フェロボロン	-	— 0. f			_	_
	フェロニオブ	_	0.5	_		_	
	フェロシリコン		_	4.5	1.0	- 20. 0	_
	フェロマンガン	_ 	— E /E	1.70	_ _ /_	30.0	10.0
	(C-1) / (C-2)	5/5	5/5	1/9	5/5	5/5	10/0
	(D) 他の成分 ^{**}						
	●導電性顔料		04.0	10.0			
	ニッケルPD	_	34.0	10.0	_	_	-

導電カーボン

	19		(11)				特開平 1 1 - 6 1 0 0 1 20
	カーボンブラック	_	_	_		_	_
	❷有機潤滑剤		. 0. 0				
	ポリオレフィン	20.0	10.0		_		_
	カルボン酸エステル ③ 着色顔料	10.0	10.0				_
	PR '		1.0	10.0		_	_
	PCB 1	_	2.0	_	_	_	
	S()		1.0	_	_	_	THOS
	SFR	0.1	1.0	-			_
	注:(1) ~(6) 同上						
[0055]							
			表1(紛		E-160		
	成分 (容量%)	4	5	比較 6	ر ۱۶۱۱ 7	8	9
	(A) ビヒクル樹脂			<u> </u>			
	(A-1) 熱硬化性樹脂						
	エポキシ樹脂	51.2	51.2	17.5	51.2	17.5	28.0
	ポリエステル樹脂	_	_		_		
	(A-2) 架橋剤						
	フェノール樹脂		-	_	_	_	_
	BPI	12.8	12.8	17.5	12.8	17.5	7.0
	(A-1) / (A-2)	80/20	80/20	50/50	80/20	50 50	80/20
	(B) 防錆顔料						0.6
	炭酸カルシウム		_	_		-	35.5
	硫酸バリウム	-	_	_	— 35.5	15.0	_
	珪酸カルシウム 酸化チタン	_	_	- 15.0	33.3	_	_
	アルミナ	_		-	_	_	
	酢酸マグネシウム	_	35.5	-			_
	リン酸アルミニウム	26.0	_	_	_	_	
	モリブデン酸Al	manar	_	-	_		_
	リンモリブデン酸Al	_	_	_	_	_	_
	バナジン酸リン		_	_		_	_
	亜リン酸亜鉛	_	_	_	_	_	
	(C) 導電材						
	(C-1) ステンレス粉末		0.05	05.0			
	PF20 PF15	_	0.25	25.0	_	_	- -
	PF5	_	_		0.5	_	30.0
	(C-2) 鉄合金粉末				U.J		
	フェロタングステン				_		
	フェロモリブデン	_	_	_	_	_	
	フェロバナジウム				_	_	-
	フェロチタン	10.0	_	-		_	_
	フェロニッケル		0.25	_			
	フェロボロン	-		25.0	-	_	_
	フェロニオブ	_	_	_	_	50.0	_
	フェロシリコン				_	-	_
	フェロマンガン	- 0.440				_	-
	(C-1) /(C-2)	0/10	5/5	5/5	1070	0/10	10/0

21 注:(1) 同上。

[0056]

		表1(約	きき) 比較例			
成分(容量%)	10	11	12	13	14	
(A) ビヒクル樹脂						
(A-1) 熱硬化性樹脂						
エポキシ樹脂	32.0	51.2	62.4	17.5	62.4	
ポリエステル樹脂		_	-	-		
(A-2) 架橋削						
フェノール樹脂				_	_	
BP1	32.0	12.8	15.6	17.5	15.6	
(A-1) / (A-2)	50/50	80/20	80/20	50/50	80-20	
(B) 防錆顔料						
炭酸カルシウム	-		_	_	_	
硫酸バリウム	_	_		50.0	_	
珪酸カルシウム	_		_	_		
酸化チタン		_	-	_	_	
アルミナ	****	_		_	2.0	
酢酸マグネシウム	****	_	_	_	_	
リン酸アルミニウム	_		2.0	_	_	
モリブデン酸Al	_	20.0	-	_		
リンモリブデン酸Al			_	_		
バナジン酸リン	20.0	_	_		_	
亜リン酸亜鉛	-	_	_			
(C) 導電材						
(C-1) ステンレス粉末						
PF20	0.8	15.2	10.0	7.5	-	
PF15	_		_	_	10.0	
PF5	_	_		_	_	
(C-2) 鉄合金粉末						
フェロタングステン	_	_	10.0			
フェロモリブデン		0.8	_	_	_	
フェロバナジウム	15.2	_	_			
フェロチタン	-		_	7.5	_	
フェロニッケル			-		10.0	
フェロボロン	_	_	_		_	
フェロニオブ	_	_	-	_		
フェロシリコン	_	_	_	_		
フェロマンガン				_	_	
(C-1) / (C-2)	1/19	19/1	5/5	5/5	5/5	
注:(1) 同七。						

[0057]

表2 実施例

	天7/2019月							
<u> 塗膜の特性</u>	_1_	2	3	1	5	6		
膜厚変動(μ m)	5	1	10	5	5	5		
溶接性	5	4	5	5	5	5		
加工性	5	5	5	5	4	4		
耐複合腐食性	5	5	5	5	5	5		

			(13	3)			特閒	¥11-61001
	23						24	
	耐温水性	5	5	5	5	5	5	
	耐塩水腐食性	5	5	5	5	5	5	
	塗膜密着性	5	5	5	5	5	5	
			*	* [()()	58]			
			表	2 (続き)				
					実施例			
	塗膜の特性	7	8	9	10	11	12	
	膜厚変動(μm)	5	5	5	5	5	5	
	溶接性	5	5	5	5	4	5	
	加工性	5	5	5	5	4	4	
	耐複合腐食性	5	5	5	5	5	5	
	耐温水性	5	5	5	5	5	5	
	耐塩水腐食性	5	5	5	5	5	5	
	塗膜密着性	5	5	5	5	5	5	
【0059】								
			表	2 (続き)				
					実施例			
	塗膜の特性	13	14	<u> 15</u>	16	17	18	
	膜厚変動(μm)	5	5	5	5	5	5	
	溶接性	5	4	5	5	5	5	
	加工性	4	4	4	4	4	5	
	耐複合腐食性	5	5	5	5	5	5	
	耐温水性	5	5	5	5	5	5	
	耐塩水腐食性	5	5	5	5	5	5	
	塗膜密着性	5	4	5	5	5	5	
[0060]								
			表	2 (続き)				
			実	施例		比較例		
	塗膜の特性	19	20	<u> 21</u>	1	2	3	
	膜厚変動(μm)	5	5	5	5	1	10	
	溶接性	5	4	4	2	4	2	
	加工性	5	5	5	3	3	4	
	耐複合腐食性	5	5	5	4	2	4	
	耐温水性	5	5	5	4	4	4	
	耐塩水腐食性	5	5	5	4	4	4	
	塗膜密着性	4	5	5	3	2	4	
[0061]								
			表	2 (続き)				
	塗膜の特性	4	5	6	7	8	9	
	膜厚変動(μ m)	5	5	5	5	5	5	
	溶接性	1	2	5	1	4	4	
	加工性	4	4	2	4	1	1	
	耐複合腐食性	4	4	3	4	3	3	
	耐温水性	4	4	3	4	3	3	
	耐塩水腐食性	4	4	3	4	4	4	
	塗膜密着性	4	4	2	4	2	2	
[0062]	16/0X10/11/L	'1	'1	۷	'1	۷.	4	
10002			11	2 (続き)				
			K	と「舵き」				
	<u>塗膜の特性</u>	1()	1 1		1 2	1./		
	*至加スペントオー上	1U	11	12	13	14		

.

2.0					
膜厚変動(μm)	5	5	5	5	Ġ
溶接性	1	2	4	4	5
አ በ ርተቴ	4	3	5	4	5
耐複合腐食性	4	3	2	2	2
耐温水性	4	5	2	1	2
耐塩水腐食性	4	3	2	1	2
塗膜密着性	4	3	5	4	5

【0063】上記実施例及び比較例から明らかなよう に、本発明のプレコート用塗料組成物により得られたブ 性に優れているが、比較例のプレコート塗膜ではこれら の特性が全て満たされることはない。

【0064】本発明の好ましい実施態様を列挙すると以 下の通りである。

- (1) ビヒクル樹脂(A) を構成する熱硬化製樹脂(A-1) が エポキシ樹脂又はポリエステル樹脂であり、架橋剤(A-2) がフェノール樹脂又はポリイソシアネート化合物で あることを特徴とするプレコート用塗料組成物。
- (2) 熱硬化性樹脂(A-1) / 架橋剤(A-2) の重量比が50: 50~95:5であることを特徴とするプレコート用塗料組 20 として球状ステンレス粉末と鉄合金粉末を併用し、更に
- (3) 防錆顔料(B) として、炭酸カルシウム、硫酸バリウ ム、珪酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、 酢酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、モリブデン酸 アルミニウム、リンモリブデン酸アルミニウム、バナジ ン酸リン及び亜リン酸亜鉛からなる群から選ばれた少な くとも 1 種を用いることを特徴とするプレコート用塗料*

*組成物

(4) 導電材(C) を構成する球状ステンレス粉末(C-1) と レコート塗膜は、溶接性、加工性、耐食性及び塗膜密着 10 して、平均粒子径4~10μmのものを用いることを特徴 とするブレコート用塗料組成物

26

- (5) 球状ステンレス粉末(C-1) /鉄合金粉末(C-2) の重 量比が9:1~1:9であることを特徴とするプレコー 卜用塗料組成物
- (6) 必要に応じ導電性顔料、有機潤滑剤、着色顔料等を 適当量含有することを特徴とするプレコート用塗料組成 4勿。

【0065】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば導電性金属 これらの導電材と併せてノンクロム系防錆顔料をビビク ル樹脂に配合することにより、溶接性、加工性、耐食性 及び塗膜密着性等に優れているとともに、クロム防錆顔 料に伴う問題のないプレコート用塗料組成物が得られ る 本発明のプレコート用塗料組成物は、特に自動車車 体用の鋼板のプレコート塗装用に好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

識別記号

C 0 9 D 201/00

FΙ

C O 9 D 201/00